

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-006104  
 (43)Date of publication of application : 09.01.2002

(51)Int.Cl. G02B 1/11  
 B32B 7/02  
 B32B 9/00  
 C08F 2/44  
 C09D 7/12  
 C09D185/00  
 C09D201/00  
 G02B 1/10  
 // C03C 17/25

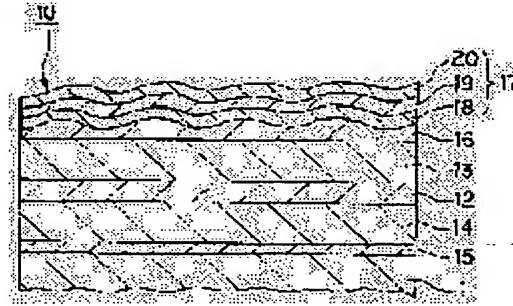
(21)Application number : 2000-189931 (71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD  
 (22)Date of filing : 23.06.2000 (72)Inventor : YOSHIHARA TOSHIO

## (54) HIGH REFRACTIVE INDEX COATING COMPOSITION, HIGH REFRACTIVE INDEX COATED FILM, IMAGE DISPLAY DEVICE AND ANTIREFLECTING FILM

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a coating material that can form a high quality thin film with a high refractive index, a coated film formed by using the coating material, an antireflecting film in which the coated film is used, and an image display device to which the antireflecting film is applied.

**SOLUTION:** The high refractive index coating composition contains (1) metal oxide superfine particles with an average particle diameter of 1200 nm and a refractive index 1.60 or more, (2) a binder component possessing a hydrogen bond-forming group, (3) a metal compound which can form cross-linking between molecules of the binder component and (4) a solvent. The high refractive index coated film formed by using this coating composition is suitable for forming, among others, a high refractive index layer 19 which is one of the layers constituting a mono-layer type or a multi-layer type antireflecting film 17.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.03.2007

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-6104

(P2002-6104A)

(43)公開日 平成14年1月9日(2002.1.9)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト(参考)
G 0 2 B 1/11		B 3 2 B 7/02	1 0 3 2 K 0 0 9
B 3 2 B 7/02	1 0 3	9/00	A 4 F 1 0 0
9/00		C 0 8 F 2/44	A 4 G 0 5 9
C 0 8 F 2/44		C 0 9 D 7/12	4 J 0 1 1
C 0 9 D 7/12		185/00	4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数20 OL (全 16 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-189931(P2000-189931)

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(22)出願日 平成12年6月23日(2000.6.23)

(72)発明者 吉原 俊夫

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74)代理人 100083839

弁理士 石川 泰男

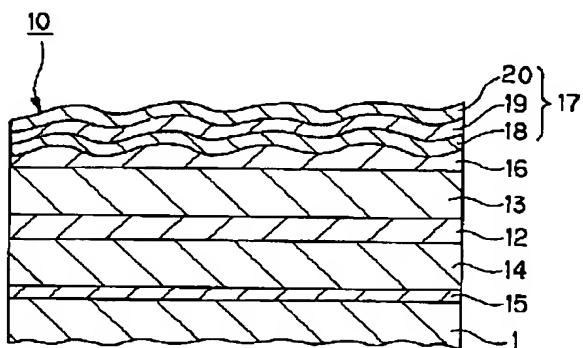
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高屈折率コーティング組成物、高屈折率塗膜、画像表示装置、及び、反射防止フィルム

(57)【要約】

【課題】 屈折率の高い高品質の薄膜を形成し得る塗工材料、当該塗工材料を用いて形成した塗膜、当該塗膜を用いた反射防止膜、当該反射防止膜を適用した画像表示装置を提供する。

【解決手段】 高屈折率コーティング組成物は、(1)平均粒子径が1~200nmで屈折率が1.60以上の金属酸化物超微粒子、(2)水素結合形成基を有するバインダー成分、(3)前記バインダー成分の分子間に架橋結合を形成し得る金属化合物、及び(4)溶剤を含有する。このコーティング組成物を用いて形成した高屈折率塗膜は、単層型又は多層型の反射防止膜17を構成する一層、特に高屈折率層19を形成するのに好適である。



(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、(1) 平均粒子径が1～200nmで屈折率が1.60以上の金属酸化物超微粒子、  
 (2) 水素結合形成基を有するバインダー成分、  
 (3) 前記バインダー成分の分子間に架橋結合を形成し得る金属化合物、及び、  
 (4) 溶剤、  
 からなることを特徴とする、高屈折率コーティング組成物。

【請求項2】 前記金属化合物は、当該金属化合物同士で重縮合反応可能なものであることを特徴とする、請求項1に記載の高屈折率コーティング組成物。

【請求項3】 前記金属化合物が、金属原子に直接結合したアルコキシル基を二以上有するアルコキシド、及び、そのキレート化物、よりなる群から選ばれる化合物であることを特徴とする、請求項2に記載の高屈折率コーティング組成物。

【請求項4】 前記金属化合物が、チタンアルコキシド、ジルコニウムアルコキシド、及び、それらのキレート化物、よりなる群から選ばれる化合物であることを特徴とする、請求項3に記載の高屈折率コーティング組成物。

【請求項5】 前記キレート化物を形成するキレート化剤は、アルカノールアミン類、グリコール類、アセチルアセトン、及び、アセト酢酸エチルであって、いずれも分子量1万以下のもの、よりなる群から選ばれる化合物であることを特徴とする、請求項4に記載の高屈折率コーティング組成物。

【請求項6】 前記キレート化物は、前記金属化合物の金属原子1モル当たりキレート化剤を0.1～2モル含有することを特徴とする、請求項4に記載の高屈折率コーティング組成物。

【請求項7】 前記バインダー成分の少なくとも一部が、一分子中に重合性基を二以上有する化合物であることを特徴とする、請求項1に記載の高屈折率コーティング組成物。

【請求項8】 前記バインダー成分の水素結合形成基が、前記金属化合物との架橋結合を形成し得る官能基であることを特徴とする、請求項1に記載の高屈折率コーティング組成物。

【請求項9】 前記溶剤を除く成分の総重量に対して、必須成分として、前記金属酸化物超微粒子を10～80重量%、前記バインダー成分を0.1～50重量%、及び、前記金属化合物を大気中で200℃、1時間加熱した後に残留する固形分換算量で0.1～50重量%含有し、必要に応じてその他の成分を含有することを特徴とする、請求項1に記載の高屈折率コーティング組成物。

【請求項10】 塗工量0.2g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、120℃で2分間加熱した時のゲル分率が10%

以上であることを特徴とする、請求項1記載の高屈折率コーティング組成物。

【請求項11】 前記請求項1乃至10いずれかに記載の高屈折率コーティング組成物を基材上に塗工、乾燥して光硬化を行った後に30℃以上で1時間以上加熱して得られる高屈折率塗膜。

【請求項12】 水素結合形成基を有する重合体を金属化合物またはその重縮合物で架橋したバインダー中に、平均粒子径が1～200nmで屈折率が1.60以上の金属酸化物超微粒子を分散してなることを特徴とする、高屈折率塗膜。

【請求項13】 前記バインダーは、前記の水素結合形成基を有する重合体同士を直接結合する架橋結合をさらに有することを特徴とする、請求項12に記載の高屈折率塗膜。

【請求項14】 前記バインダーは、前記金属化合物として金属原子に直接結合したアルコキシル基を二以上有するアルコキシド又はそのキレート化物を用い、当該金属化合物のアルコキシル基の一部は前記重合体の水素結合形成基の一部と加水分解・縮合して架橋結合を形成し、他の一部は当該アルコキシル基同士で加水分解・縮合してアルコキシドを重縮合させていることを特徴とする、請求項12に記載の高屈折率塗膜。

【請求項15】 前記金属化合物は、チタンアルコキシド、ジルコニウムアルコキシド、及び、それらキレート化物、よりなる群から選ばれる化合物であることを特徴とする、請求項14に記載の高屈折率塗膜。

【請求項16】 屈折率が1.65以上であることを特徴とする、請求項11乃至15いずれかに記載の高屈折率塗膜。

【請求項17】 基材上に直接又は他の層を介して0.1μmの最終膜厚に塗工し硬化させた後で、JIS K 5600に基づく鉛筆硬度試験により1Kg荷重で測定した塗膜強度がH以上であることを特徴とする、請求項11乃至16いずれかに記載の高屈折率塗膜。

【請求項18】 光透過性を有し且つ互いに屈折率が異なる光透過層を二層以上積層してなり、前記光透過層のうちの少なくともひとつが前記請求項11乃至17いずれかに記載の高屈折率塗膜であることを特徴とする、反射防止膜。

【請求項19】 反射防止膜により表示面を被覆した画像表示装置であって、前記反射防止膜は、光透過性を有し且つ互いに屈折率が異なる光透過層を二層以上積層してなり、前記光透過層のうちの少なくともひとつが前記請求項11乃至17いずれかに記載の高屈折率塗膜であることを特徴とする、画像表示装置。

【請求項20】 光透過性を有する基材フィルムの一面側に、光透過性を有し且つ互いに屈折率が異なる光透過層を二層以上積層してなり、前記光透過層のうちの少なくともひとつが前記請求項11乃至17いずれかに記載

(3)

3

の高屈折率塗膜であることを特徴とする、反射防止フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低温の作業条件で簡便に高屈折率の塗膜を形成することが可能なコーティング組成物、及び、当該コーティング組成物を用いて形成した塗膜に関する。より具体的には、LCDやCRT等の表示面を被覆する反射防止膜を構成する層、特に高屈折率層を形成するのに適したコーティング組成物、当該コーティング組成物を用いて形成した塗膜の層を有する反射防止膜、及び、そのような反射防止膜を適用した画像表示装置及び反射防止フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】液晶ディスプレー (LCD) や陰極管表示装置 (CRT) 等の画像表示装置の表示面は、その視認性を高めるために、蛍光灯などの外部光源から照射された光線の反射が少ないことが求められる。

【0003】透明な物体の表面を屈折率の小さい透明皮膜で被覆することにより反射率が小さくなることが從来から知られており、画像表示装置の表示面に高屈折率層または中屈折率層を形成し、さらにその上に低屈折率層を形成することにより、反射を防止することが可能である。

【0004】このような反射防止膜の高屈折率層または中屈折率層を形成する方法は、一般に気相法と塗布法に大別され、気相法には真空蒸着法、スパッタリング法等の物理的方法と、CVD法等の化学的方法とがあり、塗布法にはスプレー法、浸漬法、及び、スクリーン印刷法等がある。

【0005】気相法による場合には、高機能且つ高品質な薄膜の高屈折率層及び中屈折率層を形成することが可能だが、高真空系での精密な雰囲気の制御が必要であり、また、特殊な加熱装置又はイオン発生加速装置が必要であり、そのために製造装置が複雑で大型化するために必然的に製造コストが高くなるという問題がある。また、高屈折率層及び中屈折率層の薄膜を大面積化したり或いは複雑な形状にすることが困難である。

【0006】一方、塗布法のうちスプレー法による場合には、塗工液の利用効率が悪く、成膜条件の制御が困難である等の問題がある。浸漬法及びスクリーン印刷法等による場合には、成膜原料の利用効率が良く、大量生産や設備コスト面での有利さがあるが、一般的に、塗布法により得られる高屈折率層及び中屈折率層は、気相法により得られるものと比較して機能及び品質が劣るという問題点がある。

【0007】近年、優れた品質を有する高屈折率層及び中屈折率層の薄膜を形成し得る塗布法として、有機物からなるバインダーの溶液中に酸化チタンや酸化スズ等の高屈折率超微粒子を分散させた塗工液を基板上に塗布

(3)

4

し、塗膜を形成する方法が提案されている。この方法では、屈折率を高くするために多量の高屈折率超微粒子をバインダー溶液中に添加する必要があるが、超微粒子の添加量が多すぎると塗膜強度が低下したり、超微粒子が強い凝集体を生成して、塗工液の安定性が損なわれるので、高屈折率超微粒子の添加量が制限されるという問題がある。

【0008】また、金属アルコシキド等の金属化合物の加水分解物を基板上に塗布し、チタニア薄膜等の高屈折率薄膜を形成する方法が提案されている。金属化合物の加水分解物から生じる塗膜は有機物をほとんど含まないため、前記の高屈折率超微粒子の分散液を用いて形成した塗膜と比べて、高屈折率の塗膜が容易に得られる。しかしながら、この方法で用いられる塗工液の寿命は短い。また、この方法で形成される塗膜は、基板や低屈折率層の薄膜との密着性に乏しく、成膜後、基板や低屈折率層との境界で容易に剥離するという問題もある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記実状を鑑みて成し遂げられたものであり、その第一の目的は、屈折率の高い高品質の薄膜を形成し得る塗工材料を提供することにある。本発明の第二の目的は、反射防止膜を形成するのに好適に用いられる塗膜を提供することにある。本発明の第三の目的は、画像表示装置の表示面に好適に適用される反射防止膜を提供することにある。本発明の第四の目的は、そのような反射防止膜で表示面を被覆した画像表示装置を提供することにある。本発明は、これらの目的のうち少なくともひとつを解決する。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明に係る高屈折率コーティング組成物は、少なくとも、(1) 平均粒子径が1~200nmで屈折率が1.60以上の金属酸化物超微粒子、(2) 水素結合形成基を有するバインダー成分、(3) 前記バインダー成分の分子間に架橋結合を形成し得る金属化合物、及び、(4) 溶剤、からなることを特徴とする。

【0011】金属酸化物超微粒子の表面には水分が吸着して水酸基が生じており、この水酸基がバインダー成分の水素結合形成基と水素結合を形成するので、金属酸化物超微粒子はバインダー中に均一に分散し、分散安定性にも優れている。また、金属化合物は、単一分子の状態で或いは重締合物の状態で、2以上のバインダー成分と締合するか或いはバインダー成分が重合して生成した2以上のバインダー分子と締合し、バインダーの分子間に架橋結合を形成する。金属化合物は、このような架橋反応及び重締合反応において有機基を脱離し、屈折率が大きく且つ透明性も良好な反応結果物（架橋構造、重締合構造）に変わるので、本発明に係る高屈折率コーティング組成物は、当該金属化合物を配合しない場合と比べて、屈折率の高い塗膜を形成することができる。それと

50

(4)

5

共に、当該金属化合物またはその重縮合物が、バインダー成分の分子間またはバインダー成分が重合して生成したバインダーの分子間を架橋するので、塗膜強度の低下を招かず、むしろ塗膜強度が向上する場合もある。従つて、本発明に係る高屈折率コーティング組成物は、当該金属化合物を配合しない場合と比べて、同等またはそれ以上の塗膜強度を有する塗膜を形成することができる。

【0012】前記金属化合物は、バインダー成分の分子間に架橋結合を形成し得ると共に、金属化合物同士で重縮合できるものであると、塗膜強度が向上するので好ましい。それ自体が重縮合し得る金属化合物としては、金属原子に直接結合したアルコキシル基を二以上有するアルコキシド、及び、そのキレート化物、よりなる群から選ばれる化合物を用いることができる。特に好ましいのは、チタンアルコキシド、ジルコニウムアルコキシド、及び、それらのキレート化物、よりなる群から選ばれる金属化合物である。

【0013】前記キレート化物を形成するキレート化剤としては、アルカノールアミン類、グリコール類、アセチルアセトン、及び、アセト酢酸エチルであって、いずれも分子量1万以下のもの、よりなる群から選ばれる化合物を用いることができる。

【0014】前記キレート化物には、前記金属化合物の金属原子1モル当たりキレート化剤を0.1～2モル含有させることができると好ましい。

【0015】前記バインダー成分の少なくとも一部が、一分子中に重合性基を二以上有する化合物であることが好ましい。バインダー成分として2官能以上の多官能モノマーを用いることにより、バインダーの分子同士が金属化合物またはその縮合物を介して架橋するのに加えて、さらに直接架橋結合するので、塗膜強度が向上する。

【0016】前記バインダー成分の水素結合形成基が、前記金属化合物との架橋結合を形成し得る官能基であることが好ましい。

【0017】本発明の高屈折率コーティング組成物には、溶剤を除く成分の総重量に対して、必須成分として、前記金属酸化物超微粒子を10～80重量%、前記バインダー成分を0.1～50重量%、及び、前記金属化合物を大気中で200℃、1時間加熱した後に残留する固形分換算量で0.1～50重量%含有し、必要に応じてその他の成分を含有されているのが好ましい。いずれかの必須成分の配合割合がこの範囲を外れると、塗膜強度か又は屈折率のいずれかが不十分となる場合が多い。

【0018】本発明の高屈折率コーティング組成物を塗工量0.2g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、120℃で2分間加熱した時のゲル分率が10%以上であることが好ましい。ゲル分率が10%以上となる場合には、バインダー成分の分子間に、金属化合物またはその重縮合物を

6

介する架橋結合が十分な量だけ形成されていると言えるので、塗膜強度の不足は生じない。

【0019】本発明に係る第一の高屈折率塗膜は、前記の高屈折率コーティング組成物を基材上に塗工、乾燥して光硬化を行った後に30℃以上で1時間以上加熱して得られるものである。

【0020】また、本発明に係る第二の高屈折率塗膜は、水素結合形成基を有する重合体を金属化合物またはその重縮合物で架橋したバインダー中に、平均粒子径が1～200nmで屈折率が1.60以上の金属酸化物超微粒子を分散してなることを特徴とする。

【0021】これら第一及び第二の高屈折率塗膜は、いずれも本発明に係る前記高屈折率コーティング組成物を用いて形成できるものであり、基材や低屈折率層等に対する密着性が良好であり、塗膜強度に優れ、屈折率が高く、実質的に透明であり、反射防止膜を構成する層、特に高屈折率層として好適に利用できる。

【0022】本発明に係る高屈折率塗膜は、屈折率を1.65以上とすることができます。また、本発明に係る高屈折率塗膜は、基材上に直接又は他の層を介して0.1μmの最終膜厚に塗工し硬化させた後で、JIS K 5600に基づく鉛筆硬度試験により1Kg荷重で測定した塗膜強度をH以上とすることができます。

【0023】本発明に係る反射防止膜は、光透過性を有し且つ互いに屈折率が異なる光透過層を二層以上積層してなり、前記光透過層のうちの少なくともひとつが本発明に係る前記高屈折率塗膜であることを特徴とする。

【0024】本発明においては、上記本発明に係る反射防止膜を適用した画像表示装置及び反射防止フィルムを提供する。

【0025】本発明に係る画像表示装置は、反射防止膜により表示面を被覆した画像表示装置であって、前記反射防止膜は、光透過性を有し且つ互いに屈折率が異なる光透過層を二層以上積層してなり、前記光透過層のうちの少なくともひとつが本発明に係る前記高屈折率塗膜であることを特徴とする。

【0026】また、本発明に係る反射防止フィルムは、光透過性を有する基材フィルムの一面側に、光透過性を有し且つ互いに屈折率が異なる光透過層を二層以上積層してなり、前記光透過層のうちの少なくともひとつが本発明に係る前記高屈折率塗膜であることを特徴とする。

【0027】

【発明の実施の形態】以下において本発明を詳しく説明する。なお本明細書においては、本発明に属するコーティング組成物、及び、本発明に属する塗膜を、「高屈折率コーティング組成物」及び「高屈折率塗膜」と、それぞれ称しているが、本発明の説明の便宜上そのような表現を用いているだけであり、本発明に属するコーティング組成物及び塗膜の範囲が、「高屈折率」の文言によって限定されるわけではない。

50

(5)

7

【0028】本発明に係る高屈折率コーティング組成物は、少なくとも下記の必須成分：

(1) 平均粒子径が1～200nmで屈折率が1.60以上の金属酸化物超微粒子、(2) 水素結合形成基を有するバインダー成分、(3) 前記バインダー成分の分子間に架橋結合を形成し得る金属化合物、及び、(4) 溶剤、からなる塗工材料であり、必要に応じて、その他の成分を含んでいることもある。本発明の高屈折率コーティング組成物は屈折率の高い塗膜を形成することができる、単層型反射防止膜又は多層型反射防止膜を構成する層のうちの少なくとも一つを形成するのに好適に利用することができ、特に、多層型反射防止膜の高屈折率層を形成するのに好適である。

【0029】上記必須成分のうち金属酸化物超微粒子は、高屈折率コーティング組成物に高屈折率を付与するための主要成分である。金属酸化物は、屈折率が高く、且つ、無色であるか又はほとんど着色していないので、高屈折率を付与するための成分として適している。本発明において金属酸化物の超微粒子を用いるのは、金属酸化物の粒子を高屈折率の塗膜に分散させた時に透明性を低下させないためである。ここで、「超微粒子」とは、一般的にサブミクロンオーダーの粒子のことであり、一般的に「微粒子」と呼ばれている数μmから数100μmの粒径を有する粒子よりも粒径の小さいものを意味している。

【0030】金属酸化物超微粒子は、平均粒子径が1nm以上、好ましくは10nm以上であり、且つ、200nm以下、好ましくは150nm以下のものを用いる。平均粒子径が1nm未満のものは、高屈折率コーティング組成物中に均一に分散させることが困難であり、ひいては、金属酸化物の粒子を均一に分散させた塗膜が得られなくなる。また、平均粒子径が200nm超のものは、塗膜の透明性を損なうので好ましくない。金属酸化物超微粒子の平均粒子径は、走査電子顕微鏡(SEM)等により目視計測してもよいし、動的光散乱法や静的光散乱法等を利用する粒度分布計等により機械計測してもよい。

【0031】金属酸化物超微粒子の平均粒子径が上記範囲内であれば、その粒子形状が球状であっても針状であっても、その他どのような形状であっても本発明に用いることができる。

【0032】金属酸化物超微粒子は屈折率が1.60以上のものを用いる。本発明のコーティング組成物中に屈折率が1.60以上の金属酸化物超微粒子を配合することにより、反射防止膜の高屈折率層として利用できる塗膜を形成することができる。また、本発明に係るコーティング組成物に屈折率が1.80以上の金属酸化物超微粒子を配合することにより、屈折率が1.80以上の高屈折率塗膜が容易に得られる。従って、金属酸化物超微粒子をバインダーに分散させただけでは塗膜の屈折率を

8

十分に高くすることができないが、本発明に係るコーティング組成物は、かなり高い屈折率が設計上要求される場合でも、条件に合った高い屈折率の塗膜を形成できる。

【0033】屈折率が1.60以上の金属酸化物超微粒子としては、例えば、酸化チタン、酸化ジルコニア、酸化亜鉛、酸化セリウム、錫ドープ酸化インジウム(ITO)、錫ドープ酸化アンチモン(ATO)、酸化スズ等の金属酸化物の超微粒子を用いることができる。金属酸化物超微粒子として、ITO、ATO、酸化スズ等の導電性微粒子を用いる場合には、高屈折率塗膜に帯電防止性能を付与することが可能になるので、反射防止膜にホコリ等が付着するのを防止したい場合や、パネル上の帯電が原因で引き起こされる液晶の駆動不良を防止したい場合には、特に好ましく用いることができる。

【0034】水素結合形成基を有するバインダー成分は、本発明に係る高屈折率コーティング組成物に成膜性や、基材や低屈折率層に対する密着性を付与するため、必須成分として配合される。

【0035】バインダー成分の分子が水酸基、カルボキシル基、或いは、アミド基のような水素結合形成基を有すると、金属酸化物超微粒子の分散安定性が向上して均一に分散させることができる。金属酸化物超微粒子の表面に水分が吸着して水酸基が生じており、この水酸基がバインダー成分の水素結合形成基と水素結合するために、バインダー成分に対する金属酸化物超微粒子の濡れ性が向上し、金属酸化物超微粒子の分散安定性が向上すると推測される。

【0036】バインダー成分の水素結合形成基は、化学反応性のない極性基であってもよいが、後述する金属化合物と縮合反応して、バインダー分子とバインダー分子の間に、金属化合物またはその縮合物を介する架橋構造を形成し得る官能基であることが好ましい。必須成分のひとつである金属化合物は、バインダー成分の水素結合形成基以外の官能基に架橋結合してもよいが、金属酸化物超微粒子と水素結合を形成する水素結合形成基と、金属化合物と架橋結合を形成する架橋結合形成基が同じ官能基である場合には、バインダー成分の分子構造が単純なので入手や取り扱いが容易である。

【0037】バインダー成分は水素結合形成基を有している限り、まだ重合していないモノマーであってもよいし、すでに重合しているポリマーであってもよいが、本発明に係る高屈折率コーティング組成物に優れた塗工性を付与する観点から、バインダー成分としてモノマーを用い、塗工後に光重合などの適切な方法で重合させてバインダー化するのが好ましい。

【0038】バインダー成分として用いることができるモノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒド

(6)

9

ロキシ3-フェノキシプロピルアクリレート、カルボキシポリカプロラクトンアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド等の単官能(メタ)アクリレート；ペンタエリスリトールトリアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート等のジアクリレート；トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等のトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート誘導体やジペンタエリスリトールペンタアクリレート等の多官能(メタ)アクリレートが好ましく用いられる。ここで「(メタ)アクリレート」とは、アクリレート及び／又はメタクリレートを意味する。また、バインダー成分として用いられるポリマーの具体例としては、上記例示した1種または2種以上のモノマーの重合体の他、フェノール樹脂、尿素樹脂、ジアリルフタレート樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アミノアルキッド樹脂、メラミン-尿素共縮合樹脂、ケイ素樹脂、ポリシロキサン樹脂等を挙げることができる。

【0039】バインダー成分としてのモノマーは、塗膜強度の観点から、一分子中にビニル性二重結合などの重合性基を二以上有する化合物、すなわち2官能以上の多官能モノマーを用いるのが好ましい。2官能以上の多官能モノマーを用いることにより、バインダーの分子同士が金属化合物またはその縮合物を介して架橋するのに加えて、さらに直接架橋結合するので、塗膜強度が向上する。

【0040】上記バインダー成分の分子間に架橋結合を形成し得る金属化合物は、本発明に係る高屈折率コーティング組成物の必須成分の一つであり、当該高屈折率コーティング組成物を用いて形成した塗膜の屈折率を増大させるか或いは所望の屈折率の値に調節すると共に、塗膜強度を低下させないため或いは向上させるために用いられる。

【0041】上述した金属酸化物超微粒子は屈折率を増大させるための主要成分であり、コーティング組成物中の金属酸化物超微粒子の配合割合が多くなるほど屈折率が大きくなり、金属酸化物超微粒子自体の屈折率に近づいていくが、金属酸化物超微粒子の配合割合が多すぎるとバインダー成分の量が足りなくなるので、塗膜強度の低下や密着性の低下を招いてしまう。従って、金属酸化物超微粒子の配合量を一定以上多くすることができない。

【0042】このような問題を解決するために、本発明の高屈折率コーティング組成物には、屈折率を増大及び調節する補助成分として、バインダー成分の分子間に架橋結合を形成し得る金属化合物を配合する。当該金属化合物は、单一分子の状態で或いは重縮合物の状態で、2

(6)

10

以上のバインダー成分と縮合するか或いはバインダー成分が重合して生成した2以上のバインダー分子と縮合し、バインダーの分子間に架橋結合を形成する。金属化合物は、このような架橋反応及び重縮合反応において有機基を脱離し、屈折率が大きく且つ透明性も良好な反応結果物(架橋構造、重縮合構造)に変わるので、本発明に係る高屈折率コーティング組成物は、当該金属化合物を配合しない場合と比べて、屈折率の高い塗膜を形成することができる。それと共に、当該金属化合物またはその重縮合物が、バインダー成分の分子間またはバインダー成分が重合して生成したバインダーの分子間を架橋するので、塗膜強度の低下を招かず、むしろ塗膜強度が向上する場合もある。従って、本発明に係る高屈折率コーティング組成物は、当該金属化合物を配合しない場合と比べて、同等またはそれ以上の塗膜強度を有する塗膜を形成することができる。

【0043】前記金属化合物は、バインダー成分の分子間に架橋結合を形成し得ると共に、金属化合物同士で重縮合できるものであると、塗膜強度が向上するので好ましい。前記バインダー成分の水素結合形成基と架橋結合を形成し得る金属化合物を選んで用いると、バインダー成分として複雑な分子構造のものを用いる必要がなくなるので好ましい。また、金属化合物が、前記バインダー成分の水素結合形成基と架橋結合を形成することができ、且つ、金属化合物同士を重縮合することができる官能基を有する場合には、金属化合物の分子構造が比較的単純なので入手や取り扱いが容易であり好ましい。

【0044】本発明で使用できる金属化合物としては、下記式(1)で表される化合物又はそのキレート化物を用いることができる。

式(1) :

$A_n M B_x - n$

(式(1)中、Mは金属原子、Aは加水分解可能な官能基または加水分解可能な官能基を有する炭化水素基、Bは金属原子Mに共有結合またはイオン結合した原子団を表す。xは金属原子Mの原子価、nは2以上x以下の整数を示す。)加水分解可能な官能基Aとしては、例えば、アルコキシル基、クロル原子等のハロゲン、エステル基、アミド基を例示できる。上記式(1)に属する金属化合物には、金属原子に直接結合したアルコキシル基を二以上有するアルコキシド、または、そのキレート化物が含まれる。好ましい金属化合物としては、屈折率や塗膜強度の補強効果、取り扱いの容易さ、材料コスト等の観点から、チタンアルコキシド、ジルコニウムアルコキシド、または、それらのキレート化物を例示することができる。なお、チタンアルコキシド及びジルコニウムアルコキシドは、好ましい金属酸化物超微粒子である酸化チタン、酸化ジルコニウムの原料化合物でもある。使用する金属酸化物超微粒子の原料に相当するアルコキシドまたはそのキレート化物を入手できる場合には、補助

(7)

11

成分である前記金属化合物として、通常は、金属酸化物超微粒子に対応するアルコキシドまたはそのキレート化物を使用する。

【0045】チタンアルコキシドは、下記式(2)で表される化合物である。

式(2) :

$Ti(OR)_4$

(式(2)中のRはアルキル基、好ましくは炭素数1~10のアルキル基を表す。)

具体的には、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-*i*so-プロポキシチタン、テトラ-*n*-プロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトラ-*sec*-ブトキシチタン、テトラ-*tert*-ブトキシチタン等が挙げられる。

【0046】ジルコニウムアルコキシドは、下記式(3)で表される化合物である。

式(3) :

$Zr(OR)_4$

(式(3)中のRはアルキル基、好ましくは炭素数1~10のアルキル基を表す。)

具体的には、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラ-*i*so-プロポキシジルコニウム、テトラ-*n*-プロポキシジルコニウム、テトラ-*n*-ブトキシジルコニウム、テトラ-*sec*-ブトキシジルコニウム、テトラ-*tert*-ブトキシジルコニウム等が挙げられる。

【0047】遊離の金属化合物に配位させてキレート化物を形成するのに好ましいキレート化剤としては、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類；アセチルアセトン；アセト酢酸エチルなどであって分子量1万以下のものを例示することができる。これらのキレート化剤を用いることにより、水分の混入等に対しても安定で、塗膜の補強効果にも優れるキレート化物を形成できる。

【0048】上記のキレート化剤は、これを配位させる遊離の金属化合物の金属原子1モル当たり、0.1モル~2モルの割合で用いるのが好ましい。キレート化剤の割合が0.1モル未満では安定化の効果が不足する。また、キレート化剤の割合が2モル超ではキレート化物の形成に消費されていないキレート化剤が有機物の不純物として溶液中に存在するため、塗膜の強度や透明性が低下しやすい。

【0049】上記の金属化合物は、そのまま用いた場合でもバインダー成分の分子間を架橋し或いは重縮合して効果があるが、必要に応じて、意図的に部分加水分解処理を行うことにより、より強固で高屈折率の塗膜を形成できるようになる。金属化合物の部分加水分解処理は、他の成分と混合する前に行ってもよいし、混合した後に

(7)

12

行ってもよい。

【0050】上記した好ましい金属化合物、すなわちチタンアルコキシド、ジルコニウムアルコキシドまたは、それらのキレート化物を部分加水分解する場合には、当該金属化合物1モル当たり、水を2モル以下の範囲で添加するのが好ましい。これらの金属化合物に2モル倍を超える量の水を加えると、加水分解が進みすぎてしまい、コーティング組成物の安定性と得られる塗膜の密着性が極端に低下するので好ましくない。

【0051】この部分加水分解は、通常5℃以上、好ましくは10℃以上で、且つ、通常50℃以下、好ましくは30℃以下の温度で、通常5分以上、好ましくは30分以上、且つ、通常3時間以下、好ましくは1時間以下、連続攪拌しながら行う。

【0052】部分加水分解には希薄な酸触媒を用いることができる。好ましい酸触媒としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、又は酢酸などの酸を用いることができる。これらの酸を、通常0.001N以上、好ましくは0.005N以上で、且つ、通常20.0N以下、好ましく

は1N以下の水溶液に調製し、他の成分と混合する前の金属化合物、或いは、金属化合物と他の成分の混合物に加えると、酸触媒水溶液の水分が加水分解に利用される。条件によっては、それ以上の水分を添加する必要がない場合もある。

【0053】本発明の高屈折率コーティング組成物には、上記の必須成分のほかに、必要に応じて、その他の成分を配合してもよい。所望成分としては例えば、バインダー成分を光重合させたい場合に光重合開始剤を用いたり、金属酸化物超微粒子の分散性を向上させたい場合に分散剤を用いる。

【0054】光重合開始剤としては1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-(ジメチルアミノ)-1-(4-(モルフォリニル)フェニル)-2-フェニルロチル)-1-ブタノン等が好ましい。

【0055】更に、硬化処理のために加熱手段が利用される場合には、加熱により、例えばラジカルを発生して重合性化合物の重合を開始させる過酸化ベンゾイル等の熱重合開始剤を添加しても良い。

【0056】分散剤は、使用する金属酸化物超微粒子の表面状態や分散に使用する溶剤によって最適なものを適宜選択して使用するが、金属酸化物超微粒子の表面には上述したように水酸基等の極性基が存在しているので、エチレンオキサイド鎖を有し、分子鎖及び末端に、リン酸基、スルホン酸基、アミノ基、アンモニウム基等のアミオン性基を含有する分散剤を用いるのが好ましい。このような分散剤は、金属酸化物超微粒子表面に選択的に吸着し、バインダー成分との親和性を向上させると同時に超微粒子の再凝集を妨げるので、好ましく使用される。

(8)

13

【0057】上記の各必須成分及び必要に応じて用いるその他の成分を溶解または分散させる溶剤は、特に制限されないが、例えば、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール等のアルコール類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；ハロゲン化炭化水素；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；或いはこれらの混合物を用いることができる。

【0058】各成分の配合割合は適宜調節可能であるが、好ましくは、前記溶剤を除く配合成分の総重量に対して、必須成分として、前記金属酸化物超微粒子を10～80重量%、前記バインダー成分を0.1～50重量%、及び、前記金属化合物を、当該金属化合物を大気中で200℃、1時間加熱した後に残留する固形分量に換算して0.1～50重量%含有し、総量に満たない部分は、必要に応じて配合された分散剤その他の成分が占める組成とするのが好ましい。いずれかの必須成分の配合割合がこの範囲を外れると、塗膜強度か又は屈折率のいずれかが不十分となる場合が多い。

【0059】本発明の高屈折率コーティング組成物に分散剤をさらに配合する場合には、金属酸化物超微粒子の量に対して30重量%以下の有効量を配合する。本発明においては、バインダー成分が水素結合形成基を有しているので、少量の分散剤を配合しただけでも、金属酸化物超微粒子の分散安定性をかなり向上させることができる。

【0060】また、溶剤の量は、各成分を均一に溶解、分散することができ、調製後の保存時に凝集を来たさず、且つ、塗工時に希薄すぎない濃度となるように適宜調節する。この条件が満たされる範囲内で溶剤の使用量を少なくして高濃度のコーティング組成物を調製し、容量をとらない状態で保存し、使用時に必要分を取り出して塗工作業に適した濃度に希釈するのが好ましい。

【0061】上記各成分を用いて本発明に係る高屈折率コーティング組成物を調製するには、塗工液の一般的な調製法に従って分散処理すればよい。例えば、各必須成分及び各所望成分を任意の順序で混合し、得られた混合物にビーズ等の媒体を投入し、ペイントシェーカーやビーズミル等で適切に分散処理することにより、高屈折率コーティング組成物が得られる。

【0062】こうして得られた高屈折率コーティング組成物は、金属酸化物超微粒子、水素結合形成基を有するバインダー成分、当該バインダー成分の分子間に架橋結合を形成し得る金属化合物、及び、必要に応じて分散剤等のその他の成分を溶剤に溶解又は分散してなるものである。当該コーティング組成物中において、金属酸化物微粒子の一部または全部はバインダー成分に水素結合して均一に分散しており、金属化合物は通常、部分的に加水分解しているが、全く加水分解していないてもよい。

【0063】本発明に係る高屈折率コーティング組成物

14

は、乳白色の液体であり、数ヶ月に渡って安定な溶液状態を保つことができてポットライフが長く、基材に対して濡れ性が良くて塗布適性に優れている。

【0064】本発明の高屈折率コーティング組成物を用いて十分な塗膜強度を有する塗膜を形成するためには、以下の条件を満たしていることが望ましい。すなわち、本発明の高屈折率コーティング組成物を塗工量0.2g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、120℃で2分間加熱した後、バインダー成分の良溶剤で抽出した時に、抽出前の固形分量に対する、抽出後に残留した固形分の重量比、すなわちゲル分率が10%以上となることが望ましい。ここで、「バインダー成分の良溶剤」とは、バインダー成分を本発明で使用できる濃度範囲で均一に溶解可能な溶剤のことである。上記の試験条件で測定されるゲル分率が10%以上となる場合には、バインダー成分の分子間に、金属化合物またはその重縮合物を介する架橋結合が十分な量だけ形成されていると言えるので、バインダー成分の不足による塗膜強度の不足は生じない。

【0065】本発明の高屈折率コーティング組成物を基材等の被塗工体の表面に塗布し、乾燥し、重縮合及び硬化させることによって、実質的に無色透明の高屈折率塗膜を形成することができる。

【0066】本発明の高屈折率コーティング組成物を塗布する基材は特に制限されない。好ましい基材としては、例えば、ガラス板；トリアセテートセルロース(TAC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ジアセチルセルロース、アセートブチレートセルロース、ポリエーテルサルホン、アクリル系樹脂；ポリウレタン系樹脂；ポリエステル；ポリカーボネート；ポリスルホン；ポリエーテル；トリメチルベンゼン；ポリエーテルケトン；(メタ)アクリロニトリル等の各種樹脂で形成したフィルム等を例示することができる。又、厚さは通常25μm～1000μm程度である。

【0067】高屈折率コーティング組成物は、例えば、スピンドル法、ディップ法、スプレー法、スライドコート法、バーコート法、ロールコーティング法、メニスカスコーティング法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法、ビードコーティング法等の各種方法で基材上に塗布することができる。

【0068】本発明の高屈折率コーティング組成物を基材等の被塗工体の表面に所望の塗工量で塗布した後、通常は、オーブン等の加熱手段で加熱乾燥することによって、溶剤を除去しながら加水分解縮合反応を進行させ、金属化合物を重縮合させると共に、バインダー成分の分子間に金属化合物またはその重縮合物の分子構造が介在する架橋結合を形成する。金属化合物の重縮合とバインダー成分の分子間架橋結合を形成する加水分解縮合反応は、通常、30℃以上で1時間以上加熱する条件で行われる。バインダー成分として、はじめから重合しているポリマーを用いている場合には、この加水分解縮合反応

(9)

15

が完了すれば高屈折率の塗膜が得られる。

【0069】バインダー成分としてモノマーを用いている場合には、通常は、高屈折率コーティング組成物の塗膜を加熱乾燥した後、紫外線(UV)や電離放射線(EB)等の照射により光重合させるか或いはその他の適切な重合方法によりバインダー成分を重合して高分子のバインダーを生成させ、それから、一定時間加熱することによって加水分解縮合反応を進行させ、金属化合物の重縮合とバインダー成分の分子間架橋結合を形成する。エチレン性二重結合を含有モノマーのような光重合性バインダー成分を用いている場合には、通常、塗膜を加熱乾燥した後、電離放射線(EB)の照射によりバインダー成分を光硬化させ、それから、30℃以上で1時間以上加熱することにより加水分解縮合反応を行う。バインダー成分が多官能モノマーの場合には、バインダー成分同士の重合反応によってバインダー分子間を直接結合する架橋結合も形成され、塗膜強度が向上する。バインダー成分としてモノマーを用いている場合には、上記したような加水分解縮合反応とバインダー成分の重合反応が完了することにより、高屈折率塗膜が得られる。

【0070】このようにして本発明に係る高屈折率塗膜が得られる。当該高屈折率塗膜は、水素結合形成基を有する重合体を金属化合物またはその重縮合物で架橋したバインダー中に、平均粒子径が1～200nmで屈折率が1.60以上の金属酸化物超微粒子を分散してなるものであるが、必要に応じてその他の成分を含有していてもよい。その他の成分としては、コーティング組成物に必要に応じて配合された分散剤等の成分を例示することができる。

【0071】本発明に係る高屈折率塗膜中において、金属酸化物超微粒子は、その全部又は一部がバインダーの水素結合形成基に水素結合した状態で、均一に分散している。

【0072】バインダーは、水素結合形成基を有する重合体の部分と、当該重合体の分子間を架橋している金属化合物またはその重縮合物の部分とで構成されている。水素結合形成基を有する重合体の分子同士は、金属化合物またはその重縮合物の分子構造を介して架橋結合していると共に、さらに直接架橋結合している場合がある。このような直接の架橋結合が、水素結合形成基を有する重合体の分子間に存在すると、塗膜強度に優れるので好ましい。上述したように、バインダー成分として水素結合形成基を有する多官能モノマーを用いると、水素結合形成基を有する重合体の分子間を直接結合する架橋結合が形成される。

【0073】金属化合物が同じ官能基を二以上有しており、当該官能基がバインダーを構成する重合体部分に存在する水素結合形成基と架橋結合可能であり、且つ、当該官能基同士で重縮合可能な場合がある。このような場合には、上述したように、当該官能基の一部は前記重合

(9)

16

体の水素結合形成基の一部と反応して、金属化合物またはその重縮合物を介する架橋結合を形成し、他の一部は当該官能基同士で反応して金属化合物を重縮合させてアモルファス状の重縮合部分を形成する。

【0074】例えば、前記金属化合物として、金属原子に直接結合したアルコキシル基を二以上有するアルコキシド又はそのキレート化物を用いると、当該金属化合物のアルコキシル基の一部は前記重合体の水素結合形成基の一部と加水分解・縮合して架橋結合を形成し、他の一部は当該アルコキシル基同士で加水分解・縮合してアルコキシドを重縮合させた構造を有する高屈折率塗膜が得られる。金属原子に直接結合したアルコキシル基を二以上有するアルコキシド又はそのキレート化物としては、チタンアルコキシド、ジルコニウムアルコキシド、そのいずれかのキレート化物、又は、それらの混合物を例示することができる。

【0075】本発明に係る高屈折率塗膜は、基材や低屈折率層等に対する密着性が良好であり、塗膜強度に優れ、屈折率が高く、実質的に透明であり、反射防止膜を構成する層、特に高屈折率層として好適に利用できる。

【0076】本発明に係る高屈折率塗膜は、屈折率を1.65以上とすることができる、屈折率の異なる一又は二以上の層と組み合わせて反射防止膜を形成することができる。また、低屈折率層との関係で特に高い屈折率が求められる場合でも、本発明に係る高屈折率塗膜は屈折率を1.80以上の高い値に調節することが可能である。そして、金属酸化物超微粒子の種類と配合量と共に、バインダー成分を架橋する金属化合物の種類と配合量を適切に選択し加減することによって、本発明に係る高屈折率層の屈折率を1.65以上または1.80以上の高い値で、且つ、低屈折率層等の他の層の屈折率との関係で予め設定された特定値(所定値)に容易に調節できる。

【0077】また、本発明に係る高屈折率塗膜の密着性は、JIS K 5600-5-6に規定する10×10のクロスカットセロテープ剥離試験を行った時に、100の基盤目のうち剥離する数が1個以下とすることができる。

【0078】また、本発明に係る高屈折率塗膜の塗膜強度は、基材上に直接又は他の層を介して0.1μmの最終膜厚に塗工し硬化させた後で、JIS K 5600-5-4に基づく鉛筆硬度試験により1Kg荷重で測定した時にH以上とすることができる。

【0079】また、本発明に係る高屈折率塗膜の無色透明性は、分光光度計で測定した時に500～800nmの範囲における透過率が90%以上とすることができる。

【0080】本発明に係る高屈折率塗膜は、反射防止膜を形成するのに好適に利用できる。本発明に係る高屈折率塗膜は、光透過性を有し且つ互いに屈折率の異なる層

(10)

17

(光透過層)を二層以上積層してなる多層型反射防止膜のうちの一層を形成するのに用いることができる。本発明に係る高屈折率塗膜は、主として高屈折率層として用いられるが、中屈折率層として用いることもできる。なお、多層型反射防止膜の中で最も屈折率の高い層を高屈折率層と称し、最も屈折率の低い層を低屈折率層と称し、それ以外の中間的な屈折率を有する層を中屈折率層と称する。

【0081】また、反射防止膜で被覆する面、例えば画像表示装置の表示面に、本発明に係る高屈折率塗膜をただ一層設けただけでも、被覆面自体の屈折率と本発明に係る高屈折率塗膜の屈折率のバランスが丁度良い場合には反射防止効果が得られる。従って、本発明に係る高屈折率塗膜は、単層の反射防止膜としても有効に機能する場合がある。

【0082】本発明に係る高屈折率塗膜は、特に、液晶表示装置(LCD)や陰極管表示装置(CRT)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)等の画像表示装置の表示面を被覆する多層型反射防止膜の少なくとも一層、特に高屈折率層を形成するのに好適に用いられる。

【0083】図1は、本発明に係る高屈折率塗膜を含んだ多層型反射防止膜により表示面を被覆した液晶表示装置の一例(101)の断面を模式的に示したものである。液晶表示装置101は、表示面側のガラス基板1の一面にRGBの画素部2(2R、2G、2B)とブラックマトリックス層3を形成してなるカラーフィルター4を準備し、当該カラーフィルターの画素部2上に透明電極層5を設け、バックライト側のガラス基板6の一面に透明電極層7を設け、バックライト側のガラス基板とカラーフィルターとを、透明電極層5、7同士が向き合うようにして所定のギャップを空けて対向させ、周囲をシール材8で接着し、ギャップに液晶Lを封入し、背面側のガラス基板6の外面に配向膜9を形成し、表示面側のガラス基板1の外面に偏光フィルム10を貼り付け、後方にバックライトユニット11を配置したものである。

【0084】図2は、表示面側のガラス基板1の外面に貼り付けた偏光フィルム10の断面を模式的に示したものである。表示面側の偏光フィルム10は、ポリビニルアルコール(PVA)等からなる偏光素子12の両面をトリアセチルセルロース(TAC)等からなる保護フィルム13、14で被覆し、その裏面側に接着剤層15を設け、その鑑賞側にハードコート層16と多層型反射防止膜17を順次形成したものであり、接着剤層15を介して表示面側のガラス基板1に貼着されている。

【0085】ここで、液晶表示装置等のように内部から射出する光を拡散させて眩しさを低減させるために、ハードコート層16は、当該ハードコート層の表面を凹凸形状に形成したり或いは当該ハードコート層の内部に無機や有機のフィラーを分散させてハードコート層内部で

(10)

18

光を散乱させる機能を持たせた防眩層(アンチグレア層)としてもよい。

【0086】多層型反射防止膜17の部分は、バックライト側から鑑賞側に向かって中屈折率層18、高屈折率層19、低屈折率層20が順次積層された3層構造を有している。多層型反射防止膜17は、高屈折率層19と低屈折率層20が順次積層された2層構造であってもよい。なお、ハードコート層16の表面が凹凸形状に形成される場合には、その上に形成される多層型反射防止膜17も図示のように凹凸形状となる。

【0087】低屈折率層20は、例えば、シリカやフッ化マグネシウム等の無機物、フッ素系樹脂等を含有する塗工液から得られる屈折率1.46以下の塗工膜を用いて形成することができる。また、中屈折率層18及び高屈折率層19は、本発明に係る高屈折率塗膜を用いて形成することができ、中屈折率層18は屈折率1.46～1.80の範囲のもの、高屈折率層19は屈折率1.65以上のものが使用される。

【0088】この反射防止膜の作用により、外部光源から照射された光の反射率が低減するので、景色や蛍光燈の映り込みが少なくなり、表示の視認性が向上する。また、ハードコート層16を防眩層として使用することにより、内部からの直進光及び外光が散乱されるために、反射のぎらつき感が軽減し、表示の視認性がさらに向上する。

【0089】液晶表示装置101の場合には、偏光素子12と保護フィルム13、14からなる積層体に本発明に係る高屈折率コーティング組成物を塗布して屈折率を1.46～1.80の範囲で調節した中屈折率層18と屈折率を1.65以上に調節した高屈折率層19を形成し、さらに低屈折率層20を設けることができる。そして、反射防止膜17を含む偏光フィルム10を接着剤層15を介して鑑賞側のガラス基板1上に貼着することができる。

【0090】これに対し、CRTの表示面には配向板を貼着しないので、反射防止膜を直接設ける必要がある。しかしながら、CRTの表示面に本発明に係る高屈折率コーティング組成物を塗布するのは煩雑な作業である。このような場合には、本発明に係る高屈折率塗膜を含んでいる反射防止フィルムを作製し、それを表示面に貼着すれば反射防止膜が形成されるので、表示面に本発明に係る高屈折率コーティング組成物を塗布しなくて済む。

【0091】光透過性を有する基材フィルムの一面側に、光透過性を有し且つ互いに屈折率が異なる光透過層を二層以上積層してなり、当該光透過層のうちの少なくとも一つを本発明に係る高屈折率塗膜で形成することにより、反射防止フィルムが得られる。基材フィルム及び光透過層は、反射防止フィルムの材料として使用できる程度の光透過性を有する必要があり、できるだけ透明に近いものが好ましい。

(11)

19

【0092】図3は、本発明に係る高屈折率塗膜を含んだ反射防止フィルムの一例(102)の断面を模式的に示したものである。反射防止フィルム102は、光透過性を有する基材フィルム21の一面側に、本発明に係る高屈折率コーティング組成物を塗布して高屈折率層22を形成し、さらに当該高屈折率層の上に低屈折率層23を設けたものである。この例では、互いに屈折率の異なる光透過層は高屈折率層と低屈折率層の二層だけだが、光透過層を三層以上設けてもよい。その場合には、高屈折率層だけでなく中屈折率層も、本発明に係る高屈折率コーティング組成物を塗布して形成することができる。

【0093】

【実施例】(1)高屈折率コーティング組成物の調製  
(実施例1)下記の成分をマヨネーズ瓶に入れ、ジルコニアビーズを媒体に用いてペイントシェーカーで7時間振とうし、チタニア超微粒子分散液(高屈折率コーティング組成物)を得た。

【0094】(チタニア超微粒子分散液の組成)

- ・チタニア超微粒子(走査型電子顕微鏡観察法による平均粒子径30nm、商品名TT051(C)、石原テクノ(株)製)：10重量部
- ・分散剤(商品名ディスパーピック163、ピックケミー(株)製)：2重量部
- ・ペンタエリスリトールテトラアクリレート：10重量部
- ・チタニウム-2-ブトキシド(大気中200℃で1時間加熱した後の残留物量：0.94g)：4重量部
- ・光重合開始剤(イルガキュア184、チバスペシャリティーケミカルズ(株)製)：0.4重量部
- ・メチルイソブチルケトン：198重量部

【0095】(実施例2)下記の成分をマヨネーズ瓶に入れ、ジルコニアビーズを媒体に用いてペイントシェーカーで7時間振とうし、チタニウム-2-ブトキシドを部分加水分解させながらチタニア超微粒子分散液(高屈折率コーティング組成物)を得た。

【0096】(チタニア超微粒子分散液の組成)

- ・チタニア超微粒子(走査型電子顕微鏡観察法による平均粒子径30nm、商品名TT051(C)、石原テクノ(株)製)：10重量部
- ・分散剤(商品名ディスパーピック163、ピックケミー(株)製)：2重量部
- ・ペンタエリスリトールテトラアクリレート：2重量部
- ・ジペンタエリスリトールペンタアクリレート：10重量部
- ・チタニウム-2-ブトキシド(大気中200℃で1時間加熱した後の残留物量：0.47g)：2重量部
- ・0.1モル/リットル塩酸水：0.01重量部
- ・光重合開始剤(イルガキュア184、チバスペシャリ

(11)

20

ティーケミカルズ(株)製)：0.4重量部  
・メチルイソブチルケトン：198重量部

【0097】(実施例3)下記の成分をマヨネーズ瓶に入れ、ジルコニアビーズを媒体に用いてペイントシェーカーで7時間振とうし、チタニア超微粒子分散液(高屈折率コーティング組成物)を得た。

【0098】(チタニア超微粒子分散液の組成)

- ・チタニア超微粒子(走査型電子顕微鏡観察法による平均粒子径30nm、商品名TT051(C)、石原テクノ(株)製)：10重量部
- ・分散剤(商品名ディスパーピック163、ピックケミー(株)製)：2重量部
- ・ペンタエリスリトールテトラアクリレート：2重量部
- ・アセチルアセトンジルコニウムブチレート(オルガチックスZC540、(株)松本交商製、モル比：ジルコニウムブチレート/キレート化剤=1/1、大気中200℃で1時間加熱した後の残留物量：0.27g)：2重量部

・光重合開始剤(イルガキュア184、チバスペシャリティーケミカルズ(株)製)：0.4重量部

・メチルイソブチルケトン：198重量部

【0099】(比較例1)実施例1においてチタニウム-2-ブトキシドを加えなかったほかは上記実施例1と同様に行って、バインダー成分を架橋し得る金属化合物を含有しないチタニア超微粒子分散液を調製した。さらに、この分散液を使用して実施例1と同様に行って、比較例の高屈折率塗膜、及び、比較例の反射防止膜を作製した。

【0100】(2)塗工膜の屈折率の測定

(実施例4)実施例1～3で得られたチタニア超微粒子分散液をシリコンウエハー上にスピンドルで塗工し、UV照射装置(フェージョンUVシステムズジャパン(株)製)のHバルブを光源に用いて500mJの照射量で硬化させ、膜厚0.1μmの塗膜を得た。

【0101】得られた塗膜を40℃のオーブン中で6時間加熱し、重縮合反応を行った。硬化後の塗膜の屈折率を分光エリプソメーター(UVISEL、ジョバンニイーボン社製)を用いヘリウムネオンレーザー光の波長633nmでの屈折率を測定した。測定結果を第1表に示す。

【0102】(比較例2)実施例4において、実施例1～3で得られたチタニア超微粒子分散液の代わりに、比較例1で得られたチタニア超微粒子分散液を用いて塗膜を形成したほかは実施例4と同様に行って、塗膜の屈折率を測定した。測定結果を第1表に示す。

【0103】

【表1】

(12)

21

22

第1表

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
屈折率	1.95	1.95	1.75	1.65

## 【0104】(3) 塗工膜のゲル分率の測定

(実施例5) 実施例1～3で得られたチタニア超微粒子分散液を厚さ188μmのPET基材上に塗工量0.2g/m<sup>2</sup>となるようにバーコーターで塗工し、120℃で2分間加熱した後PET基材から剥がし予め重量を測った円筒ろ紙中に1.0g充填した。次に円筒ろ紙をソックスレー抽出器にセットしメチルイソブチルケトンで80℃で24時間抽出処理を行った。抽出処理後円筒ろ紙を乾燥し、ろ紙内部に残った残留物の重量から以下の式でゲル分率を計算した。

\* ゲル分率(%) = 抽出後の残量(g) / 抽出前の充填量(g) × 100

測定結果を第2表に示す。

【0105】(比較例3) 実施例5において、実施例1～3で得られたチタニア超微粒子分散液の代わりに、比較例1で得られたチタニア超微粒子分散液を用いて塗膜を形成したほかは実施例5と同様に行って、塗工膜のゲル分率を測定した。測定結果を第2表に示す。

## 【0106】

\* 【表2】

第2表

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
ゲル分率(%)	15	27	13	0.5

## 【0107】(4) 3層反射防止膜の作製

(実施例6)

## (6-a) 透明ハードコート膜(1)の作製

片面を易接着性向上処理した188μm厚のPET基材(A-4350、東洋紡(株)製)の易接着処理面に以下の組成からなるハードコート塗工液(1)をバーコーターで塗工し、溶剤を乾燥後、UV照射装置(フュージョンUVシステムズジャパン(株)製)のHバルブを光源に用いて300mJの照射量で硬化させて、膜厚10μmの透明ハードコート膜を形成し、ハードコート基材(1)を得た。

## 【0108】(ハードコート塗工液(1)の組成)

・ジペンタエリスリトールペンタアクリレート：7重量部  
 ・コロイダルシリカ分散液(固形分25重量%、MEK-ST、日産化学(株)製)：12重量部  
 ・光重合開始剤(イルガキュア184、チバスペシャリティーケミカルズ(株)製)：0.3重量部  
 ・メチルイソブチルケトン：20重量部

## 【0109】(6-b) 透明ハードコート膜(2)の作製

トリアセチルセルロース基材上に以下の組成からなるハードコート塗工液(2)をバーコーターで塗工し、溶剤を乾燥後、UV照射装置(フュージョンUVシステムズジャパン(株)製)のHバルブを光源に用いて300mJの照射量で硬化させて、膜厚4μmの透明ハードコート膜を形成し、ハードコート基材(2)を得た。

## 【0110】(ハードコート塗工液(2)の組成)

・ペンタエリスリトールテトラアクリレート：20重量部  
 ・光重合開始剤(イルガキュア184、チバスペシャリティーケミカルズ(株)製)：1重量部  
 ・メチルイソブチルケトン：80重量部

## 【0111】(6-c) 防眩性付与ハードコート膜

## (3) の作製

トリアセチルセルロース基材上に以下の組成からなるハードコート塗工液(3)をバーコーターで塗工し、溶剤を乾燥後、UV照射装置(フュージョンUVシステムズジャパン(株)製)のHバルブを光源に用いて300mJの照射量で硬化させて、膜厚4μmの防眩性付与ハードコート膜を形成し、ハードコート基材(3)を得た。

## 【0112】(ハードコート塗工液(3)の組成)

・ペンタエリスリトールテトラアクリレート：30.0重量部  
 ・セルロースアセテートプロピオネート：0.4重量部  
 ・ポリスチレンビーズペースト(SX-130、総研化学会(株)製)：10.0重量部  
 ・光重合開始剤(イルガキュア184、チバスペシャリティーケミカルズ(株)製)：2.7重量部  
 ・メチルイソブチルケトン：72.0重量部

## 【0113】(6-d) 中屈折率層の形成

実施例3で得られたチタニア超微粒子分散液を、ハードコート基材(1)、(2)及び(3)それぞれのハードコート膜側に、バーコーターで塗工し、溶剤を乾燥後、UV照射装置(フュージョンUVシステムズジャパン(株)製)のHバルブを光源に用いて300mJの照射量で硬化させた後にオープンで40℃で6時間加熱して中屈折率層を得た。中屈折率層の膜厚は、分光光度計(島津製作所(株)製)で反射率を測定した時に550nm付近に最大反射率が来るよう設定した。

## 【0114】(6-e) 高屈折率層の形成

実施例1で得られたチタニア超微粒子分散液を、前記工程で形成した中屈折率層の上にバーコーターで塗工し、溶剤を乾燥後、UV照射装置(フュージョンUVシステムズジャパン(株)製)のHバルブを光源に用いて300mJの照射量で硬化させた後にオープンで40℃で6時間加熱して、高屈折率層を形成した。高屈折率層の膜厚は、分光光度計(島津製作所(株)製)で反射率を測

(13)

23

定した時に 550 nm 付近に最大反射率が来るよう に設定した。

【0115】(6-f) 低屈折率層の形成

下記組成の低屈折率用塗工液を、前記工程で形成した高屈折率層の上にバーコーターで塗工し、溶剤を乾燥後、UV 照射装置（フュージョン UV システムズジャパン（株）製）の H バルブを光源に用いて 300 mJ の照射量で硬化させて、低屈折率層を形成した。低屈折率層の膜厚は、分光光度計（島津製作所（株）製）で反射率を測定した時に 550 nm 付近に最小反射率が来るよう に設定した。以上の工程を経て 3 層反射防止膜を得た。

【0116】〈低屈折率層用塗工液の組成〉

- ・10%シリコン含有ポリフッ化ビニリデン (TM004、JSR (株) 製) : 2 重量部
- ・ジペンタエリスリトールペンタアクリレート : 2 重量部
- ・光重合開始剤 (イルガキュア 184、チバスペシャリティーケミカルズ (株) 製) : 0.01 重量部
- ・メチルイソブチルケトン : 10 重量部

【0117】(実施例 7) 実施例 6において、実施例 1 で得られたチタニア超微粒子分散液の代わりに、実施例 2 で得られたチタニア超微粒子分散液を用いて高屈折率層を形成したほかは実施例 6 と同様に行って、3 層反射防止膜を得た。

【0118】(比較例 4) 実施例 6において、実施例 1 で得られたチタニア超微粒子分散液の代わりに、比較例 1 で得られたチタニア超微粒子分散液を用いて塗膜を形成したほかは実施例 6 と同様に行って、3 層反射防止膜を得た。

【0119】(5) 2 層反射防止膜の作製

(実施例 8)

(8-a) 高屈折率層の形成

実施例 1 で得られたチタニア超微粒子分散液を、実施例 6 で作製したハードコート基材 (1)、(2) 及び (3) それぞれのハードコート膜側に、バーコーターで塗工し、溶剤を乾燥後、UV 照射装置（フュージョン UV システムズジャパン（株）製）の H バルブを光源に用いて 300 mJ の照射量で硬化させた後にオープンで 40°C で 6 時間加熱して、高屈折率層を形成した。高屈折率層の膜厚は、分光光度計（島津製作所（株）製）で反射率を測定した時に 550 nm 付近に最大反射率が来るよう に設定した。

【0120】(8-b) 低屈折率層の形成

実施例 6 で調製した低屈折率用塗工液を、前記工程で形成した高屈折率層の上にバーコーターで塗工し、溶剤を乾燥後、UV 照射装置（フュージョン UV システムズジ

24

ヤパン（株）製）の H バルブを光源に用いて 300 mJ の照射量で硬化させて、低屈折率層を形成した。低屈折率層の膜厚は、分光光度計（島津製作所（株）製）で反射率を測定した時に 550 nm 付近に最小反射率が来るよう に設定した。以上の工程を経て 2 層反射防止膜を得た。

【0121】(実施例 9) 実施例 8において、実施例 1 で得られたチタニア超微粒子分散液の代わりに、実施例 2 で得られたチタニア超微粒子分散液を用いて高屈折率層を形成したほかは実施例 8 と同様に行って、2 層反射防止膜を得た。

【0122】(比較例 5) 実施例 8において、実施例 1 で得られたチタニア超微粒子分散液の代わりに、比較例 1 で得られたチタニア超微粒子分散液を用いて塗膜を形成したほかは実施例 8 と同様に行って、2 層反射防止膜を得た。

【0123】(評価方法)

(1) 分散液の安定性

容量 100 cm<sup>3</sup> のメスシリンダーにチタニア超微粒子分散液 100 cm<sup>3</sup> を入れて 25°C で静置し、一定時間の経過後に上澄み液 1.0 cm<sup>3</sup> を取り、120°C で 1 時間加熱した前後での重量差から固形分濃度を調べた。そして、静置直後における上澄み液の固形分濃度を 100% とし、一定時間経過後の安定性を評価した。すなわち、上澄み液の固形分濃度の減少が大きい分散液は沈殿しやすいので、安定性が悪いと言える。

【0124】(2) 全光線透過率

分光光度計を用いて、JIS K 7361-1 に規定された透明材料の全光線透過率の試験方法に基づき、基材を含む塗工膜の全光線透過率を決定した。

【0125】(3) 塗膜強度

各実施例及び各比較例で製造した反射防止膜について、JIS K 5600-5-4 に基づく鉛筆硬度試験を行い、1 Kg 荷重で目視により傷が確認できないところを対応する鉛筆の種類で標記した。

【0126】(4) 密着性試験

各実施例及び各比較例で製造した反射防止膜について、JIS K 5600-5-6 に基づくクロスカット法によるセロテープ剥離試験（クロスカット法）を行い、剥れの有無を確認した。

【0127】(評価結果)

(1) 分散液の安定性

実施例 1～3 及び比較例 1 で得られたチタニア超微粒子分散液の安定性を第 3 表に示す。

【0128】

【表 3】

(14)

25

26

第3表

安定性	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
1日後	100 %	100 %	100 %	97 %
1週間後	100 %	100 %	100 %	93 %
1ヶ月後	100 %	100 %	100 %	90 %

【0129】(2) 反射率、全光線透過率、塗膜強度、及び密着性

\* 例5で得られた2層反射防止膜の反射率、全光線透過率、塗膜硬度及び密着性を第5表に示す。

実施例6～7及び比較例4で得られた3層反射防止膜の反射率、全光線透過率、塗膜硬度及び密着性(セロテープ試験)を第4表に示す。また、実施例8～9及び比較\*10

【0130】

【表4】

第4表 (1/2)

	ハードコート基材	中屈折率層	高屈折率層	低屈折率層
実施例6	(1)	実施例3	実施例1	*
	(2)	同上	同上	同上
	(3)	同上	同上	同上
実施例7	(1)	同上	実施例2	同上
	(2)	同上	同上	同上
	(3)	同上	同上	同上
比較例4	(1)	同上	比較例1	同上
	(2)	同上	同上	同上
	(3)	同上	同上	同上

【0131】

【表5】

第4表 (2/2)

	最低反射率(550nm)	全光線透過率	鉛筆硬度	セロテープ剥離
実施例6	0.2 %	93%	2H	剥れ無し
	0.4 %	95%	2H	同上
	0.2 %	91%	2H	同上
実施例7	0.2 %	93%	3H	同上
	0.4 %	95%	2H	同上
	0.2 %	91%	2H	同上
比較例4	1.2 %	88%	H	剥れ有り
	1.2 %	87%	HB	同上
	1.7 %	83%	HB	同上

\* : 実施例6(6-f)で調製した低屈折率用塗工液

【0132】

【表6】

第5表 (1/2)

	ハードコート基材	高屈折率層	低屈折率層
実施例8	(1)	実施例1	*
	(2)	同上	同上
	(3)	同上	同上
実施例9	(1)	実施例2	同上
	(2)	同上	同上
	(3)	同上	同上
比較例5	(1)	比較例1	同上
	(2)	同上	同上
	(3)	同上	同上

【0133】

【表7】

40

(15)

27

28

第5表 (2/2)

	最低反射率 (550nm)	全光線透過率	鉛筆硬度	セロテープ剥離
実施例8	0.5%	97%	2H	剥れ無し
	0.7%	96%	2H	同上
	0.5%	96%	2H	同上
実施例9	0.5%	97%	3H	同上
	0.7%	96%	2H	同上
	0.5%	96%	2H	同上
比較例5	2.0%	93%	H	剥れ有り
	2.0%	94%	HB	同上
	2.3%	92%	HB	同上

\* : 実施例6 (6-f) で調製した低屈折率用塗工液

【0134】

【発明の効果】以上に述べたように、本発明に係る高屈折率コーティング組成物は、乳白色の液体であり、数ヶ月に渡って安定な溶液状態を保つことができてポットライフが長く、基材に対して濡れ性が良くて塗布適性に優れている。そして、このコーティング組成物を用いる塗布法によって、屈折率が高く且つ高品質の塗膜を低コストで大量生産することが可能である。

【0135】また、本発明に係る高屈折率塗膜は、本発明に係る上記高屈折率コーティング組成物を用いて形成されるものであり、基材や低屈折率層等に対する密着性が良好であり、塗膜強度に優れ、屈折率が高く、実質的に透明であり、反射防止膜の高屈折率層または中屈折率層として好適に利用できる。そして、本発明に係る高屈折率塗膜を含んでいる反射防止膜は、液晶表示装置やCRT等の表示面に好適に適用される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る高屈折率塗膜を含んだ多層型反射防止膜により表示面を被覆した液晶表示装置の一例であり、その断面を模式的に示した図である。

【図2】本発明に係る高屈折率塗膜を含んだ多層型反射防止膜を設けた配向板の一例であり、その断面を模式的に示した図である。

【図3】本発明に係る高屈折率塗膜を含んだ反射防止フィルムの一例であり、その断面を模式的に示した図であ

る。

【符号の説明】

101…液晶表示装置  
102…反射防止フィルム  
1…表示面側のガラス基板  
2…画素部  
3…ブラックマトリックス層  
4…カラーフィルター  
5、7…透明電極層  
6…背面側のガラス基板  
8…シール材  
9…配向膜  
10…偏光フィルム  
11…バックライトユニット  
12…偏光素子  
13、14…保護フィルム  
15…接着剤層  
16…ハードコート層  
17…多層型反射防止膜  
18…中屈折率層  
19…高屈折率層  
20…低屈折率層  
21…基材フィルム  
22…高屈折率層  
23…低屈折率層

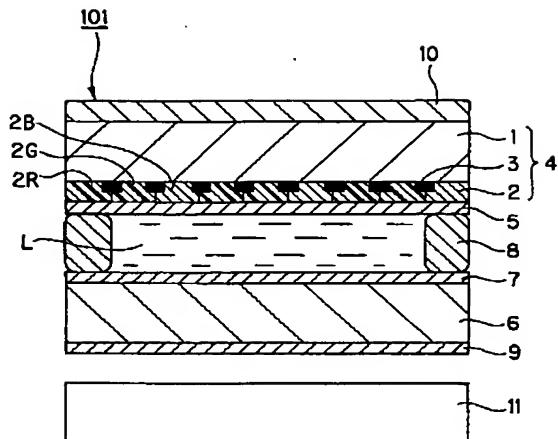
40

【図3】

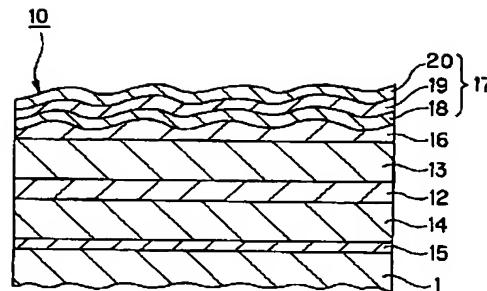


(16)

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7  
 C 0 9 D 185/00  
 201/00  
 G 0 2 B 1/10  
 // C 0 3 C 17/25

識別記号

F I  
 C 0 9 D 201/00  
 C 0 3 C 17/25  
 G 0 2 B 1/10

テマコード (参考)  
 Z  
 A  
 Z

F ターム (参考) 2K009 AA05 AA12 AA15 BB02 BB14  
 BB24 BB25 BB28 CC02 CC03  
 CC06 CC24 CC26 CC45 DD02  
 DD05  
 4F100 AA17A AA17H AA21A AA27A  
 AK25A AR00C AS00A AT00B  
 BA02 BA03 BA07 BA10A  
 BA10B BA10C CC00A DE01A  
 DE01H GB41 JB14A JM02A  
 JN01B JN06 JN18A JN18C  
 YY00A YY00H  
 4G059 AA07 AA08 AC04 AC09 EA01  
 EA02 EA03 EA04  
 4J011 CA01 CA02 CA08 CC10 PA07  
 PA25 PA27 PA30 PA36 PB22  
 PB30 QA02 QA03 QA06 QA13  
 QA17 QA22 QA23 UA01 UA03  
 UA08 WA02  
 4J038 CG141 CH031 CH121 CH221  
 DM022 FA081 FA121 FA151  
 FA171 GA03 GA06 GA09  
 HA216 JA16 JC38 KA03  
 KA06 KA20 NA11 NA17 NA19  
 PA17 PA19 PB08 PC03